

ZÁRÓJELENTÉS

Nemkirális építőelemekből álló polárosan rendezett folyadékkristályok

OTKA azonosító: K 61075

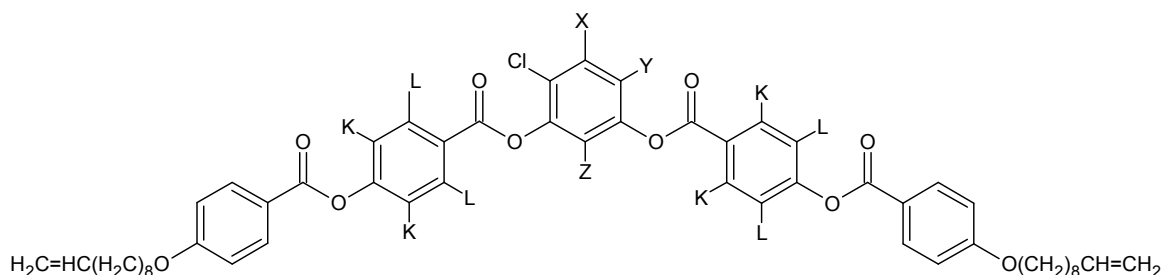
Kutatóhely: Komplex Folyadékok Osztály (MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet)

Időtartam: 2006. 02. 01 - 2010. 06. 30

A pályázat munkatervében körvonalazott kutatási tervnek megfelelően a munka több szálon futott. Az első lépést a vegyületek kémiai szintézise jelentette, ami a vizsgálni kívánt molekulaszervezetű vegyületek megtervezését, a szintézisút kidolgozását és magát az előállítást foglalta magában. A pályázatból támogatott kémiai munka igen eredményes volt, nagy számú, többségében új vegyület előállítása történt meg. Ezt követték az anyagok fizikai módszerekkel történő vizsgálata, amelyek során számos új eredmény és felismerés született, amit a megjelent publikációk száma és minősége is demonstrál. A pályázat támogatásával 45 cikket jelentettünk meg, amelyek kumulatív impakt faktora 103 (ebből 5.15 IF/MFt adódik) és 96 konferencia-előadást tartottunk nemzetközi rendezvényeken.

A továbbiakban röviden összefoglaljuk az elért eredményeket, hivatkozva a megjelent publikációkra.

Az előző OTKA pályázat keretében laboratóriumunkban előállított hajlott törzsű (banán alakú) nematikus folyadékkristály (FK) 4-klór-(1,3-fenilén) bisz-4-[(deceniloxi)-benzoil-oxi]-benzoát (CIPbis10BB) molekulánk nemzetközi referenciaanyaggá vált, melyet számos külföldi kutatócsoport kezdett tanulmányozni különféle fizikai módszerekkel. Az igények kielégítésére a vegyületet ismételt, nagyobb tételben (5-10g) állítottuk elő. Az anyagon a Kenti Folyadékkristály Intézetben flexoelektromos [6, 22], reológiai [21], fényszórási [9] és dielektromos spektroszkópiái [40], Tokióban flexoelektromos [35] és elektrokonvekciós [31] méréseket végeztünk, Pisa-ban és Kanadában ^{13}C NMR vizsgálat történt [2, 3, 15], Dublinban a Trinity College-ben infravörös (FTIR) spektroszkópiával tanulmányozták.



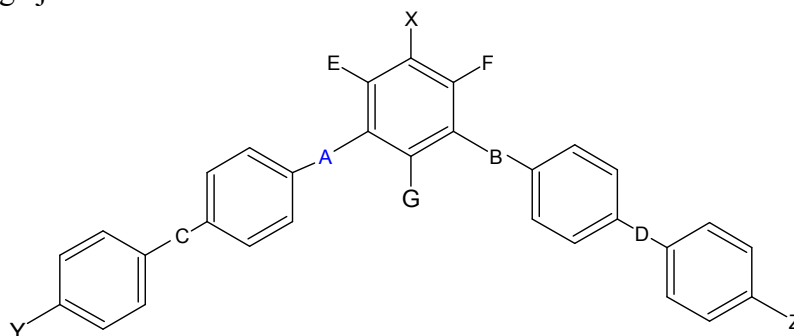
CIPbis10BB-d₃ X, Y, Z = D, K, L = H

CIPbis10BB-d₈ X, Y, Z = H, K, L = D

1. ábra. Általános képlet a deuterált származékokhoz.

Előállítottuk a CIPbis10BB bróm analógjait (4-bróm-Pbis10BB és 4-bróm-Pbis11BB) is, amik polarizációs mikroszkóp (POM) és kalorimetriás (DSC) vizsgálatok szerint széles

tartományban banán-nematikus fázist mutattak. E vegyületeket Brookhavenben szinkrotron röntgen vizsgálatnak vetették alá, a ClPbis10BB-vel együtt Leuvenben a Katolikus Egyetemen dielektromos spektroszkópiával vizsgálják.



2. ábra. Hajlott törzsű molekulák általános képlete

A molekulák orientációs rendjét szilárdtest NMR segítségével tanulmányoztuk olasz és kanadai kollégákkal együttműködésben [2, 3, 10, 14, 15]. Ezek a vizsgálatok megfelelő pozíciókban deutérium atommal jelzett molekulákat igényelnek. Módszert dolgoztunk ki a vegyületek deutérium jelzésére, melynek segítségével előállítottuk a centrális gyűrűn, valamint a belső aromás gyűrűkön jelzett banánokat, így a ClPbis10BB-d3 és ClPbis10BB-d8 származékokat (1. ábra). Az NMR vizsgálatokhoz egy lineáris molekulát, a 4-hexiloxi-benzoészav oktil-oxi-fenil-észtert (6008) is előállítottunk jelzett formában (6008-d4), ahol a hexiloxi-benzoészav oldalon lévő aromás gyűrűt jeleztük. A ^2H NMR vizsgálatokat a University of Pisa munkatársaival együttműködésben végeztük el, az eredményeket az ILCC 2010 konferencián mutattuk be.

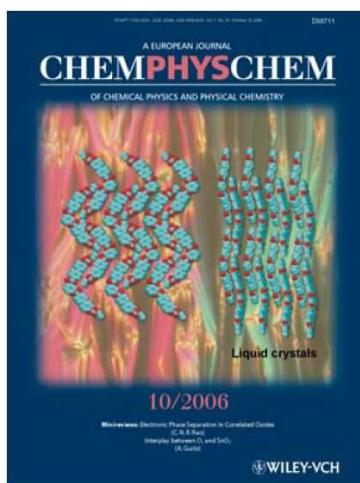
1. táblázat. Etoxi-karboniloxibanánok

Szám	X	A	B	C	D	Y	Z	E	F	G
1	H	-COO-	-OOC-	-	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{OCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	H	H
2	H	-COO-	-OOC-	-	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{OCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Cl	H	H
3	H	-COO-	-OOC-	-	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{OCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Cl	Cl	H
4	H	-COO-	-OOC-	-	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{OCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	H	Me
5	H	-COO-	-OOC-	-	-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{OCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	H	NO ₂

A CIPbis10BB telített végláncot tartalmazó származékát, valamint az undeciloxi származékot az Akron-i Polimer Intézet számára állítottuk elő 5.0 ill. 5.0g mennyiségben.

A fentiekén kívül több, új hajlott törzsű vegyületcsaládot is szintetizáltunk. E vegyületek kémiai szerkezetét a 2. ábrán látható általános képlet mutatja. Az előállított molekulákat, melyeket három fő csoportra oszthatunk, az 1.-3. táblázatokban soroljuk fel.

A banán-alakú folyadékkristályok sorában új, etoxi-karboniloxi-végcsoportot tartalmazó vegyületeket állítottunk elő (1. táblázat). Ezt a végcsoportot csak a fenolos hidroxilcsoportok védelmére használtuk, de meglepő módon a rövid végcsoport ellenére a vegyületek mezomorf tulajdonsággal rendelkeztek. ^{13}C szilárdtest NMR vizsgálatokat végeztünk a molekulák pakolódásának megismerésére. Az elektrooptikai vizsgálatok során érdekes kapcsolási mechanizmust tapasztaltunk, amire modellt dolgoztunk ki [5]. A ChemPhysChem folyóirat a cikket a címloldalra (3. ábra) hívta meg.



3. ábra. Elektrooptikai kapcsolás modellje a ChemPhysChem címloldalán.

Új, szimmetrikus hajlott törzsű vegyületeket állítottunk elő, melyek centrális egységét a 3,5-dihidroxibenzoesav képezte. Négy homológ sort készítettünk, ahol 4-alkoxi-[4-benzoiloxi]-benzoát vagy 4-alkoxi-(bifenil)-karboxilát egységeket kapcsolunk a fent említett centrális gyűrűhöz. További variációs lehetőségként a centrális gyűrű 5-ös pozíciójában lévő karboxil csoporthoz 9-decenil- vagy 10-undecenil-csoportot kapcsolunk. Az ilyen módon előállított hajlott törzsű molekulákat harang-alakú banánoknak neveztük el (2. táblázat).

2. táblázat. Harang-alakú banánok.

Szám	X	A	B	C	D	Y	Z
1	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₈ H ₁₇ O-	-OC ₈ H ₁₇
2	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₉ H ₁₉ O-	-OC ₉ H ₁₉
3	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₁₀ H ₂₁ O-	-OC ₁₀ H ₂₁
4	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₁₁ H ₂₃ O-	-OC ₁₁ H ₂₃
5	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₁₂ H ₂₅ O-	-OC ₁₂ H ₂₅
6	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₁₄ H ₂₉ O-	-OC ₁₄ H ₂₉
7	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₉ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₉ H ₁₉ O-	-OC ₉ H ₁₉
8	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₉ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₁₀ H ₂₁ O-	-OC ₁₀ H ₂₁
9	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₉ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-	C ₁₂ H ₂₅ O-	-OC ₁₂ H ₂₅
10	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-COO-	-OOC-	C ₉ H ₁₉ O-	-OC ₉ H ₁₉
11	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-COO-	-OOC-	C ₁₆ H ₃₃ O-	-OC ₁₆ H ₃₃
12	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-OOC-	C ₉ H ₁₉ O-	-OC ₉ H ₁₉
13	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-OOC-	C ₈ H ₁₇ O-	-OC ₁₂ H ₂₅
14	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-	-OOC-	C ₈ H ₁₇ O-	-OC ₁₀ H ₂₁
15	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ OOC-	-COO-	-OOC-	-COO-	-	C ₈ F ₁₇ -	-OC ₈ H ₁₇

E,F,G=H

Habár a vegyületek nem rendelkeznek mezofázissal, olvadáspontjuk nem túl magas, 100°C körül van. Valószínűleg az 5-ös pozícióban lévő hosszú szubsztituens gátolja a molekulák nagyobb mértékű rendezettségének kialakulását. A kettős kötés jelenléte alkalmassá teszi a molekulákat polimerek készítésére. A fésűs polimerekben a molekulák párhuzamosan állva valószínűleg mutatnak majd mezofázist. A polimerizációt a COST D35 WG 13/05 együttműködésben a Pisai Egyetemen végzik, az eredmények reménykeltők.

Előállítottunk továbbá egy új, fluor-tartalmú végláncot tartalmazó harang-alakú molekulát is (2. táblázat 15. szám). Ez a vegyület mezomorf, tulajdonságait szilárdtest NMR módszerrel jelenleg is tanulmányozzuk.

3. táblázat. Aszimmetrikus banánok.

Szám	X	A	B	C	D	Y	Z
1	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COO ₂ HcB ₄
2	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COOC ₇ H ₁₅
3	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COOC ₈ H ₁₇
4	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COOC ₉ H ₁₉
5	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COOC ₁₀ H ₂₁
6	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COOC ₁₂ H ₂₅
7	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COOC ₁₄ H ₂₉
8	H	-COO-	-COO-	-	-COO-	CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ COO-	-COOC ₁₆ H ₃₃

E,F,G=H

Új, aszimmetrikus hajlott törzsű vegyületeket is előállítottunk. A hajlott törzsű molekulákra jellemző poláros mezofázisok kialakulását a vegyületek polaritásának növelésével segíthetjük elő. Ezért a vegyületek ezen csoportjában további poláros csoportot építettünk a molekula törzsbe úgy, hogy a

végláncokat a molekula mindkét oldalán egy-egy további karboxil-csoport segítségével kapcsoltuk (3. táblázat). A vegyületek több-lépéses szintézissel állíthatók elő, szerkezetüket IR és NMR spektroszkópia segítségével azonosítottuk, mezofázisaikat POM és DSC segítségével határoztuk meg. Ezek a vegyületek ferroelektromos és antiferroelektromos fázist képeztek az elektrooptikai vizsgálatok tanúsága szerint, így a feltételezésünk a poláros fázisok kialakulásáról beigazolódott [38]. A Brookhaven-ben végzett kisszögű röntgenszórási vizsgálataink szerint ez a ferroelektromos fázis az SmCG fázis nyolc válfaja egyikének, mégpedig a váltakozó dőlésű- és hajlásúnak felel meg. Az érdekes ferroelektromos és antiferroelektromos fázisokat tovább tanulmányozzuk röntgendiffrakcióval és fagyasztva tört mintán elektronmikroszkóppal (TEM).

Az újonnan előállított FK molekulák mellett különböző, két- vagy többkomponensű elegyeket is vizsgáltunk [12, 27, 34, 42]. Az elegyítések a fázisok hőmérséklettartományának szélesítését, új fázisok indukálását és a fizikai tulajdonságok hangolását célozták.

Kiemelkedően sikeres rendszernek bizonyult a hajlott törzsű CIPbis10BB és a kalamitikus 6OO8 FK-ból készült elegycsalád [26]. Azt találtuk, hogy bizonyos koncentrációknál ezen elegyek széles tartományban (szobahőmérsékleten is) nematikus, vagy kéttengelyű szmektikus fázist hoznak létre. A kéttengelyű szmektikus anyagról megmutattuk, hogy SmC_A szerkezetű, és a kettőtörésből adódó színét elektromos térrel széles hullámhossz-tartományban lehet változtatni. Gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos, hogy a szín kapcsolása ms-nál rövidebb lehet, és nem jár az optikai tengely elfordulásával. Az elegyeken flexoelektromos, dielektromos [40], elektrokonvekciós [31], fényszórási és reológiai méréseket, a deutériummal jelzett komponensekből készült elegyeken 2H NMR vizsgálatokat is végeztünk, az eredményeket az ILCC 2010 konferencián mutattuk be.

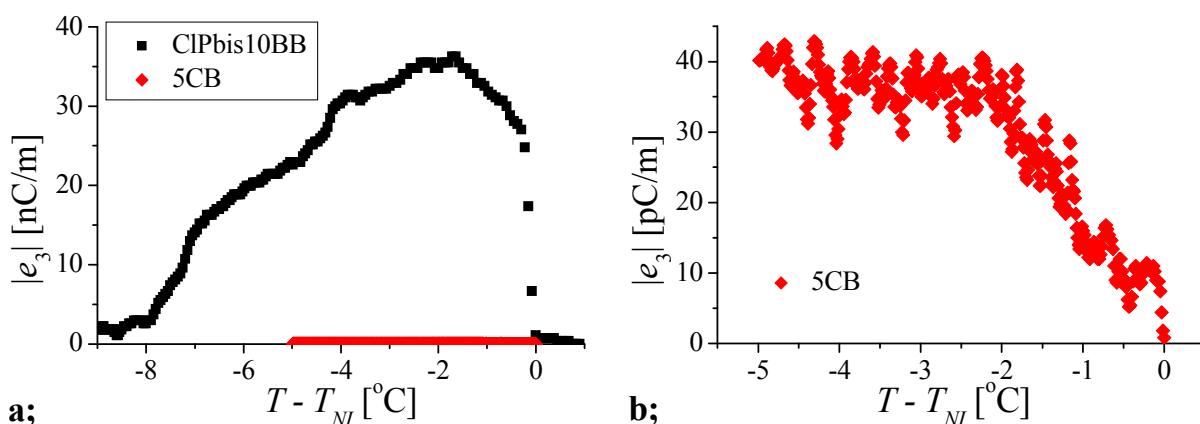
Tanulmányoztuk a harang-alakú molekulák elhelyezkedését lineáris, azaz kalamitikus FK-okban. A különböző alakú molekulák elegyedtek, és mezofázisokat képeztek melyeket POM-mal és röntgen diffrakcióval tanulmányoztunk. A kialakuló mezofázisok jobb megértése érdekében a harang-alakú banán molekulák alakját kvantumkémiai számítással modelleztük. Az eredmények alapján a molekulák legvalószínűbb elrendeződését a bináris rendszerben úgy képzelhetjük el, hogy három lineáris molekula vesz körül egy harang-alakú molekulát [42].

Megvizsgáltuk két új, Kínában szintetizált ferroelektromos, banán folyadékkristály fizikai tulajdonságait [45].

Néhány korábban előállított banán alakú rezorcin származék jellegzetes banán (B2 és B7) mezofázisait atomerő mikroszkóp (AFM), szinkrotron és IR spektroszkópia segítségével vizsgáltuk német, amerikai és lengyel együttműködésben [4, 7, 20].

Szimmetrikus és aszimmetrikus fluorén alapú FK-kat is előállítottunk osztrák együttműködésben, melyek szilárd halmazállapotban is, de főleg oldatban erős fluoreszcenciát mutattak [17].

Új eljárást dolgoztunk ki nematikus FK flexoelektromos együttthatójának közvetlen, a flexoelektromos polarizáció definícióján alapuló mérésére [6]. A módszer a flexibilis mérőcella periodikus mechanikai deformációja (hajlítása) során indukált flexoelektromos polarizációs áram mérésén alapul. Az új eljárással elsőként egy, a laboratóriumunkban előállított, hajlott törzsű nematikus FK-t (CIPbis10BB), majd ellenőrzésképpen egy hagyományos, rúd alakú nematikus (5CB) vizsgáltunk (4. ábra). Megállapítottuk, hogy a banán nematikus flexoelektromos együttthatója több mint 1000-szerese a hagyományosnak [6, 16]. Az óriás flexoelektromos effektust a CIPbis10BB/6OO8 rendszer széles hőmérséklet-tartományú nematikus elegyein is megfigyeltük, bár érdekes módon csak jóval az izotróp - nematikus fázisátmenet alatt. A módszer a hajlott törzsű nematikusok óriási flexoelektromos együttthatójának méréséhez nélkülözhetetlen, de a nagyságrendekkel kisebb flexoelektromos együttthatójú kalamitikus folyadékkristályok rutinszerű vizsgálatához még továbbfejlesztést igényel.



4. ábra. Az e_3 flexoelektromos együttható hőmérsékletfüggése a; hajlott törzsű (CIPbis10BB) és rúd alakú (5CB) nematikus folyadékkristályban, b; az utóbbi ezerszeres nagyításban. T_{NI} a nematikus-izotróp fázisátmenet hőmérséklete.

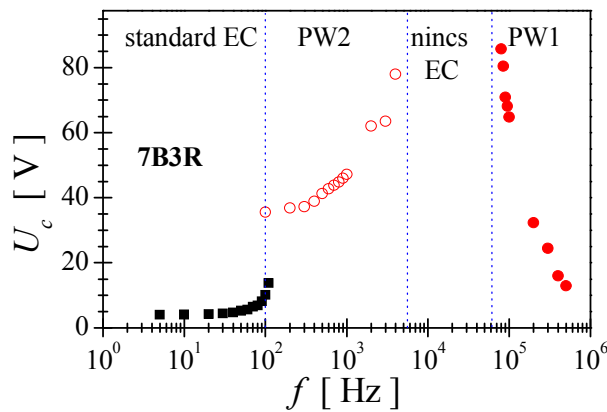
Az óriás flexoelektromos effektus fordítottját is tanulmányoztuk ugyancsak a CIPbis10BB hajlott törzsű nematikus FK-on. A flexibilis mérőcellára elektromos teret kapcsolva a cella meghajlott, amit interferometriás módszerrel mutattunk ki [22]. A mért deformációból számolt flexoelektromos együttható mérési hibán belül megegyezik a direkt effektusból számolt értékekkel.

A flexoelektromos effektus fordítottját merev határoló lapok közé zárt FK-okon is vizsgáltuk, ahol a flexoelektromos kölcsönhatás révén az elektromos tér direktorátrendeződést okozhat. Megmutattuk, hogy egyes, korábban a flexoelektromos együtthatók mérésére használt, geometriákban (hibrid cella) ilyen óriási együttható esetében a jelenség a szokásosan elérhető feszültségeknél nem kimutatható. Más (homeotróp) geometriában végzett mérés a vártnál lényegesen kisebb együtthatót eredményezett [35]. E látszólagos ellentmondást feltételezésünk szerint az okozza, hogy az óriás flexoelektromos effektus a hajlott törzsű nematikusokban található poláros szmektikus klaszterek mechanikai rendezésének a következménye. E rendeződés pusztán elektromos tér hatására (merev határoló lapok) nem szükségszerűen következik be, így csak a molekula szerkezettel összefüggő, a kalamitikus nematikusokéhoz hasonló nagyságrendű flexoe együtthatót észlelhetünk.

Az elektrokonvekció (EC) következtében kialakuló mintázatok lebomlását előző OTKA pályázat keretében vizsgáltuk kísérletileg és lefektettük a jelenség elméleti leírásának alapjait. A jelen projekt keretében az elméleti leírás továbbfejlesztésével megmutattuk, hogy bár a folyamat több, különböző relaxációs idejű módus szuperpozíciójaként írható le, a mintázat hullámhosszától függően ezek egyike dominál [8]. A módus-szelekció már a kezdeti feltételekből is következik, de azt a mérésben használt fénydiffrakciós vizsgálati módszer tovább erősíti. Kísérlettel bizonyítottuk, hogy a kezdeti feltételeknek (a mintázatot indukáló feszültség jelalakjának és amplitudójának) változtatásával a mintázat lebomlásának relaxációs ideje megváltoztatható.

Előző OTKA pályázat keretében kimutattuk, hogy a hajlott törzsű nematikus (CIPbis10BB) FK-ban keletkező EC mintázatok egyedi sajátosságokkal rendelkeznek. A jelen projekt keretében a CIPbis10BB/60O8 rendszeren megvizsgáltuk, hogyan változnak e jellemzők, ha a hajlott törzsű nematikus rúd alakú nematikus hígítjuk [31]. Azt találtuk, hogy a 70 súly% banán nematikus tartalmazó 7B3R elegyben az EC mintázatok morfológiai diagramja - kétféle 'prewavy' mintázat (PW1 és PW2) divergáló küszöbökkel, közte mintázat nélküli tartomány, nagyfrekvencián csökkenő küszöbfeszültség (5. ábra) - a tiszta banán nematikusra emlékeztet, de az egyes mintázatok frekvenciatartománya eltolódott. A banán nematikus koncentrációját csökkentve nagyfrekvencián a mintázat morfológiája megváltozik, majd a mintázatképződés eltűnik, azaz a tiszta banán nematikusra jellemző tulajdonságok fokozatosan elhalnak. Külön vizsgáltuk a vezetőképesség növelésének (ionos sóval dópolás) hatását a 7B3R elegyben. Megállapítottuk, hogy a növekvő

vezetőképesség is elnyomja a fenti tulajdonságokat.



5. ábra. 7B3R elegy elektrokonvekciós mintázatai U_c küszöbfeszültségének frekvenciafüggése.

Ugyanazon banán–kalamitikus (CIPbis10BB/6OO8) rendszerben dielektromos spektroszkópiai vizsgálatokat is végeztünk [40]. A tiszta banán nematikus esetében a kalamitikus nematikusokban vártnál kettővel több diszperziót találtunk. Egyes diszperziókat szokatlanul alacsony frekvenciatartományban észleltük, mind a nematikus, mind az izotróp fázisban. Az elegyek vizsgálata megmutatta, hogy frekvenciafüggő dielektromos tulajdonságaik a komponensek diszperzióinak szuperpozíciójával magyarázhatóak. Az elegyek mért dielektromos és vezetési anizotrópiáinak előjelei megegyeznek az elektrokonvekció morfológiája alapján feltételezettekkel.

Cellavastagsággal összemérhető szélességű elektródák esetén vizsgáltuk az elektromos és mágneses térrel keltett direktor átorientálást homeotróp nematikus folyadékkristályban [41]. Az átorientálás az elektróda széleknél már alacsonyabb feszültségen megkezdődik, mint a nagy kiterjedésű mintáknál. A kialakuló deformáció szimmetriáját a mágneses tér megtöri. Ezt annak tulajdonítottuk, hogy a mágneses tér iránya nem teljesen párhuzamos a cella felületével. Elképzeléseinket a kialakuló direktortér és az ebből adódó kettőstörés numerikus szimulációjával igazoltuk.

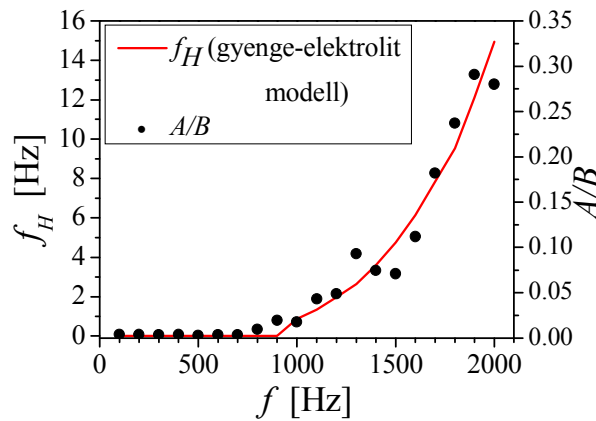
Habár az EC standard elméleti modellje tiltja a hidrodinamikai instabilitás kialakulását negatív dielektromos permittivitás és negatív elektromos vezetési anizotrópiájú (-,-) nematikusokban, a kísérletek mind a banán nematikusokban, mind pedig az alacsonyabb hőmérsékleten szmektikus fázissal rendelkező nematikusokban is kimutatták a jelenlétét. Ezt az instabilitást nem-standard elektrokonvekciónak (ns-EC) neveztük el. Jellemeztük az ns-EC mintázatot megmérve annak frekvencia-, mintavastagság-, és hőmérsékletfüggő küszöbfeszültségét, és hullámvektorát polarizációs mikroszkóppal és fény-diffrakciós módszerrel. Összehasonlítottuk ezen jellemzőket a standard EC (s-EC) jellemzőivel. Mivel az általunk vizsgált anyag elektromos vezetési anizotrópiája előjelet vált a hőmérséklet függvényében, ns-EC \rightarrow s-EC átmenetet indukálhattunk a hőmérséklet változtatásával. Ugyancsak megmutattuk, hogy adott hőmérsékleten ez az átmenet létrejön a hajtófeszültség frekvenciájának és/vagy amplitúdójának megfelelő változtatásával is. Elsőként detektáltunk haladó hullámokat az ns-EC esetében és meghatároztuk a Hopf-frekvencia hőmérséklet-, mintavastagság- és frekvenciafüggését [18].

Az ns-EC kialakulási mechanizmusa után kutatva újraértékeljük a flexoelektromos polarizáció szerepét az elektrokonvekciós instabilitás kialakulásában. Megmutattuk, hogy az EC standard modellje kiegészítve a flexoelektromos effektusokkal már lehetővé teszi és jól leírja az ns-EC kialakulását [24, 32]. A numerikus számolások kvantitatív egyezést adtak a kísérleti eredményekkel.

Negatív dielektromos, és pozitív elektromos vezetőképesség anizotrópiával rendelkező (-,+) nematikusokban igazoltuk, hogy a flexoelektromos polarizáció a megfigyelhető standard elektrokonvekció (s-EC) küszöbfeszültségének frekvenciafüggését úgyszintén módosítja.

Megmutattuk, hogy ez a módosítás különösen nagymértékű, ha a direktor relaxációs ideje összemérhető az instabilitás hajtófrekvenciájával, ami a szokványos nematikusoknál nagyon kis (néhány mikrométer) mintavastagságnál teljesül. Számolásaink vezetési s-EC-re nagyon jó kvantitatív egyezést adtak kísérleti eredményeinkkel, míg dielektromos s-EC esetén kvalitatív egyezést értünk el [30, 32]. Bebizonyítottuk, hogy a flexoelektromosság figyelembe vétele a numerikus számolásokban akár 20%-al is lecsökkentheti a dielektromos küszöb-feszültséget, és lehetővé teszi a kísérletileg megfigyelhető “ferde” dielektromos hengerek magyarázatát. Megmutattuk továbbá, hogy a (-,-) nematikusokban megfigyelhető ns-EC küszöbfeszültségének frekvenciafüggése vékony mintákon jellegében a dielektromos s-EC küszöbgörbéjével egyezik meg - közvetve igazolva ezzel az ns-EC dielektromos “természetét”. A közvetlen igazolást erre nézve a fénydiffrakciós méréseink adták meg, amelyekben a periódikus ns-EC mintázaton diffraktált fényintenzitás időbeni oszcillációit követtük, és amelyek megmutatták, hogy a direktortér a hajtófrekvenciával oszcillál. Visszatérve a (-,+) nematikusok vezetési s-EC frekvenciatartományára, fénydiffrakciós méréseink a Hopf-bifurkáció jelenlétére is rámutattak a diffraktált fényintenzitás-modulációk relatív amplitúdójának (A/B) erőteljes növekedésén keresztül. Bebizonyítottuk, hogy ez az amplitúdónövekedés arányos a gyenge-elektrolit modellből számított f_H Hopf frekvencia nagyságával (6. ábra).

Hasonló,(-,+) rendszeren, de más kezdeti feltételekkel (homeotróp orientáció) vizsgáltuk az elektrokonvekció kialakulásának feltételeit [11]. Elsőként hoztunk létre olyan rendszert, ahol sikerült elnyomni az alacsony frekvenciás, konduktív módust és elérni, hogy tisztán a dielektromos módus jelenjen meg. Ebben a rendszerben dőlt struktúrájú morfológiát mutattunk ki és tanulmányoztuk a konvekciós, disszipatív mintázat frekvenciával indukált átmenetét egy statikus, periódikusan deformált állapotba [25].



6. ábra. A gyenge elektrolit modellből számolt Hopf frekvencia, valamint a diffraktált fényintenzitás hajtófrekvenciás komponensének (A) az átlagintenzitáshoz (B) viszonyított aránya a hajtófrekvencia függvényében.

Pozitív dielektromos szuszceptibilitás, és pozitív elektromos vezetőképesség anizotrópiával rendelkező (+,+) nematikusokban két egymástól eltérő elektrokonvekciós mintázatot detektáltunk a hajtófrekvencia azonos tartományában: celluláris mintázatot, és magasabb küszöbfeszültségeknél hengeres mintázatot [39]. Meghatároztuk a küszöbfeszültségek és a mintázatok hullámszámának frekvenciafüggését mind homeotróp mind pedig planáris irányrendezettség mellett. Igazoltuk, hogy mindkét mintázat dielektromos időszimmetriával rendelkezik. Mindazonáltal, ezen mintázatok időbeni változása különbözik a (-,+) nematikusok dielektromos s-EC és a (-,-) nematikusok ns-EC változásaitól, ahol a direktortér a hajtófrekvenciával oszcillál. Fénydiffrakciós méréseink és

gyorskamerás felvételeink is megmutatták, hogy a (+,+) nematikusokban mindkét mintázat időbeni „tüskesorozat” formájában jelentkezik – nagyon gyorsan kialakul és nagyon gyorsan le is bomlik, miközben a periódusidő legnagyobb részében nincs mintázat. Ez magyarázatot ad ezen mintázatok kísérleti detektálásának nehézségeire. Megvizsgáltuk a mintázatok kialakulásának lehetőségeit az elektrokonvekció standard modellje és az izotróp Felici-Bénard mechanizmus keretében. Megállapítottuk, hogy a flexoelektromos polarizációval kiegészített standard modell nem ad magyarázatot a mintázatok kialakulására.

Az elektrokonvekcióba táplált energia fluktuációinak rendkívül nagyfokú termokémiai és elektrokémiai stabilitást igénylő mérésétől, a megfelelő stabilitású BC vegyület hiányában, egyelőre eltekintettünk.

A Szlovák Tudományos Akadémia Kísérleti Fizika Intézetével együttműködésben, különböző alakú (gömb, rúd, láncszerű) mágneses nanorészecskékkel adalékolt FK kolloidok, ú.n. ferronematikusok készültek. Magneto-dielektromos mérések lehetővé tették a pozitív diamágneses szuszeptibilitás anizotrópiájú nematikus molekulák és a mágneses nanorészecskék közötti csatolódás típusának megbecslését. Az eredmények gömb alakú mágneses szemcsék esetében gyenge, míg a rúd és a láncszerű szemcsék esetében erős csatolódásra utaltak. Mindegyik esetben a nanorészecskék mágneses momentuma és a nematikus direktor párhuzamos beállása volt preferált [23, 28, 29]. Úgyszintén megbecsültük a kis negatív diamágneses szuszeptibilitás anizotrópiájú nematikus molekulák és a gömb alakú mágneses nanorészecskék közötti csatolódási energia felületi sűrűségét. Méréseink itt is gyenge csatolódást igazoltak a nanorészecskék és a nematikus direktor párhuzamos beállása mellett [43]. Ezen felül, sokfalú szén nanocsövekkel, illetve mágnesesen jelzett sokfalú szén nanocsövekkel adalékolt nematikusokban mértük az elektromos és a mágneses Freedericksz átmenetet. Az adalékolás minden esetben lecsökkentette az elektromos átmenet küszöbértékét, míg a mágneses átmenetre nem volt hatása [33].

Nematikus FK elasztomer (térhálósított polimer) monodomének (NLCE), izotróp elasztomerek, valamint ezek kompozit anyagainak alakváltozási dinamikáját mértük különböző szerves oldószergőzők hatására. Ellentétben az izotróp elasztomerekkel, amelyek csupán megduzzadnak az oldószergőzőkben, az NLCE-k rendkívül anizotróp alakváltozáson mennek keresztül az orientációs rendparaméter drámai csökkenésének következtében. Meghatároztuk az alakváltozás gerjesztési és relaxációs dinamikáját és megmutattuk, hogy az oldószergőző abszorpciója nematikus-paranematikus fázisátmenetet idézhet elő.

Különböző festékekkel (beleértve azo és nem azo festékeket is) adalékolt NLCE-k fotomechanikai válaszát mértük lézerpulzusok hatására. A festék fajtájától és a fény polarizációs irányától független, gyors (~100ms) mechanikai alakváltozás termomechanikai csatolódást valószínűsít a transz-cisz átmenetet magába foglaló fotomechanikai mechanizmussal szemben.

Különböző hajlott törzsű mezogén építőelemekkel térhálósított polisziloxán láncok nagy keménységű, magas hőmérsékleten mezofázissal rendelkező elasztomer szemcséket eredményeztek. A hőmérséklet emelésével, az üvegállapot felett ezek a szemcsék fokozatos, irreverzibilis alakdeformációt mutattak az orientációs rendparaméter folytonos növekedésével összhangban.

Nagy dielektromos anizotrópiájú, kis molekulásúlyú nematikus FK-t viszonylag laza (~15wt%) polimer térhálóba ágyazva, vékony (kb. 300µm), önmegtartó filmeket készítettünk, amelyek jelentős termooptikai és elektrooptikai választ adtak a szobahőmérséklethez közel, viszonylag alacsony elektromos tér mellett (~0.5V/µm).

Szmektikus A fázissal rendelkező monomerből és polisziloxán főláncból hidroszililezéssel fésűs polimert állítottunk elő, amelyet azután UV fénnel térhálósítottunk. A közttermékek és a végtermék vizsgálatából (DSC és POM) megállapítottuk, hogy mind a polimerizáció, mind pedig a térhálósítás folyamata nagymértékben kiszélesítette a szmektikus A fázis hőmérséklet-tartományát, kb. 200°C fázisátmeneti hőmérsékletet eredményezve. A nagyfokú termikus degradáció miatt a fázisátmenet környékének részletes, reprodukálható tanulmányozása, valamint monodomén (NLCE) minták készítése mindeddig meghiúsult.

A fenti, elasztomerekre vonatkozó eredmények előadások és poszter formájában nemzetközi konferenciákon kerültek bemutatásra.

Hajlott-törzsű molekulákból álló, mezofázissal rendelkező anyagok sorozatának reológiai tulajdonságait mértük meg. Azt találtuk, hogy a nematogén anyagok viszkozitása az izotróp fázisban mintegy 2 nagyságrenddel nagyobb, mint a szmektogén hajlott-törzsű FK-ké, és mint a hagyományos rúd alakú molekuláké [21]. Ezek a mérések azt mutatják, hogy a nematogén banán alakú anyagok nanoszerkezetében szmektikus klaszterek találhatók. Megmértük ugyanezen anyagoknak az áramlás indukálta kettőtörését is, és azt találtuk, hogy a klasztereknek köszönhetően az is sokkal nagyobb, mint a szokásos FK-ban. Ezek a mérések arra is fényt derítettek, hogy a szmektikus fázisok dőlt direktorszerkezetűek és valószínűleg ferroelektromosak. Úgy tűnik, hogy ezekkel a ferroelektromos klaszterekkel magyarázható a gigantikus flexoelektromos effektus is.

Hivatkozással többéves, OTKA támogatással végzett kutatásaink eredményeinek ismertetőjére (http://www.otka.hu/index.php?akt_menu=3062#top), felkérést kaptunk a Természet Világa Természettudományi Közlöny szerkesztőségétől egy ismeretterjesztő publikáció írására a folyadékkristályok kutatásának jelenlegi irányairól. Terjedelmi korlátok miatt végül két cikkünk is megjelent a közlönyben [36, 37], amelyekben a teljesség igénye nélkül, alkalmazásokon és alkalmazási lehetőségeken keresztül próbáltuk szemléltetni a folyadékkristályok szerepét a mindennapi életben, műszaki vívmányokban, technológiai megoldásokban és a tudomány különböző, sokszor interdiszciplináris területein. Ily módon demonstráltuk, hogy a folyadékkristályok messze túlmutatnak a manapság széles körben alkalmazott kijelzőtechnikákon. A modern kijelzőtechnikák mellett bemutattuk a folyadékkristályokat felhasználó optikai elemeket, szóltunk a folyadékkristályok biológiai aspektusairól (beleértve az orvostudományt és a gyógyszeripart is), és kitértünk néhány olyan területre (pl. kozmetikai anyagok, divat, negatív törésmutatójú metaanyagok, elasztomerek, úrkutatás), amelyekben a folyadékkristályos állapot szerepe kevésbé közismert.

Egy további ismeretterjesztő cikk is megjelent a témában „Konvekció égen, földben, vízben és Fk-okban” címmel a Fizikai Szemle „Mindentudás az iskolában” című rovatában [19].

Három összefoglaló cikk készült, egyik a folyadékkristályok elektromechanikai jelenségeiről, ami meghívott közleményként jelent meg a Liquid Crystals-ban [44], a másik konvektív mintázatok kialakulásának feltételeiről [1], a harmadik pedig izotróp és anizotróp konvekcióról [13].

Hivatkozások:

1. Buka Á; Éber N; Pesch W; Kramer L
Convective patterns in liquid crystals driven by electric field. An overview of the onset behavior.
„Self-Assembly, Pattern Formation and Growth Phenomena in Nano-Systems”,
Springer NATO Science Series 218, pp 55-82, Eds AA Golovin and AA Nepomnyshchy, 2006
2. Domenici V; Fodor-Csorba K; Frezzato D; Moro G; Veracini CA
Deuterium NMR evidences of slow dynamics in the nematic phase of a banana-shaped liquid crystal.
Ferroelectrics 344: 19-28, 2006
3. Dong RY; Zhang J; Fodor-Csorba K
On the carbon-13 chemical shift tensors of bent-core mesogens.
Chem Phys Lett 417: 475-479, 2006
4. Eremin A; Naji L; Nemes A; Stannarius R; Schultz M; Fodor-Csorba K
Microscopic structures of the B7 phase: AFM and electron-microscopy studies
Liquid Crystals 33: 789-794, 2006

5. Fodor-Csorba K; Jákli A; Vajda A; Gács-Baitz E; Krishna Prasad S; Shankar Rao DS; Dong RY; Xu J; Galli G
Intercalated smectic A phase in banana-shaped liquid crystals with carbonate end groups.
Chem Phys Chem 7(10): 2184-2188, 2006
6. Harden J; Mbanga B; Éber N; Fodor-Csorba K; Sprunt S; Gleeson JT; Jákli A
Giant flexoelectricity of bent-core nematic liquid crystals
Phys Rev Lett 97: 157802/1-4, 2006
7. Otowski W; Biernat A; Fodor-Csorba K; Witko W
Spectroscopy investigation of ferroelectric liquid crystals composed of banana-shaped achiral molecules.
Mol Cryst Liq Cryst 450: 29[229]-37[237], 2006
8. Pesch W; Kramer L; Éber N; Buka Á
Role of initial conditions in the decay of spatially periodic patterns in a nematic liquid crystal.
Phys Rev E 73: 061705/1-10, 2006
9. Wiant D, Stojadinovic S, Neupane K, Sharma S, Fodor-Csorba K, Jákli A, Gleeson JT, Sprunt S
Critical behavior at the isotropic-to-nematic phase transition in a bent-core liquid crystal.
Phys Rev E 73: 030703/1-4, 2006
10. Xu J; Dong RY; Domenici V; Fodor-Csorba K; Veracini CA
¹³C and ²H NMR study of structure and dynamics in banana B2 phase of a bent-core mesogen.
J Phys Chem B 110: 9434-9441, 2006
11. Zhou SQ; Éber N; Buka Á; Pesch W; Ahlers G
Onset of electroconvection of homeotropically aligned nematic liquid crystals.
Phys Rev E 74: 046211/1-14, 2006
12. Bubnov A; Hamplova V; Kaspar M; Vajda A; Garic M; Obadovic DZ; Éber N; Fodor-Csorba K
Thermal analysis of binary liquid crystalline mixtures: system of bent core and calamitic molecules.
J Therm Anal Calorim 90(2): 431-441, 2007
13. Buka Á; Éber N; Pesch W; Kramer L
Isotropic and anisotropic electroconvection.
Phys Rep 448: 115-132, 2007
14. Calucci L; Forte C; Fodor-Csorba K; Mennucci B; Pizzanelli S
Conformations of banana-shaped molecules studied by ²H NMR spectroscopy in liquid crystalline solvents.
J Phys Chem B: 111, 53-61, 2007
15. Domenici V; Veracini CA; Fodor-Csorba K; Prampolini G; Cacelli I; Lebar A; Zalar B
Banana-shaped molecules peculiar orientated in a magnetic field: ²H NMR spectroscopy and quantum mechanical calculations.
ChemPhysChem 8(16): 2321-2330, 2007

16. Jákli A; Bailey C; Harden J
Physical properties of banana liquid crystals.
 Chapter 2, in Thermotropic liquid crystals: Recent Advances, A. Ramamoorthy, editor, Springer Publishers, 2007
17. Sovic T; Kappaun S; Koppitz A; Zojer E; Saf R; Bartl K; Fodor-Csorba K; Vajda A; Diele S; Plezl G; Slugovc C; Stelzer F
Main-chain Liquid Crystalline Polymers Based on Bis-etherified 9,9-dihexyl-2,7-bis(4'-hydroxy-1,1'-biphen-4-yl)fluorenes.
 Macromol Chem Phys 208: 1458-1468, 2007
18. Tóth-Katona T; Cauquil-Vergnes A; Éber N; Buka Á
Non-standard electroconvection with Hopf-bifurcation in a nematic with negative electric anisotropies.
 Phys Rev E 75: 066210/1-12, 2007
19. Buka Á; Éber N
Konvekció égen, földben, vízben és folyadékkristályban.
 Fizikai Szemle 58: 359-361, 2008
20. Coleman DA; Jones CD; Nakata M; Clark NA; Walba DM; Weissflog W; Fodor-Csorba K; Watanabe J; Novotna V; Hamplova V
Polarization splay as the origin of modulation in the B1 and B7 smectic phases of bent-core molecules.
 Phys Rev E 77: 021703/1-6, 2008
21. Dorjgotov E; Fodor-Csorba K; Gleeson JT; Sprunt S; Jákli A
Viscosities of a bent-core nematic liquid crystal.
 Liq Cryst 35: 149-155, 2008
22. Harden J; Teeling R; Gleeson JT; Sprunt S; Jákli A
Converse flexoelectric effect in a bent-core nematic liquid crystal.
 Phys Rev E 78: 031702/1-5, 2008
23. Kopčanský P, Tomašovičová N, Koneracká M, Závišová V, Timko M, Džarová A, Šprincová A, Éber N, Fodor-Csorba K, Tóth-Katona T, Vajda A, Jadzyn J:
Structural changes in the 6CHBT liquid crystal doped with spherical, rodlike, and chainlike magnetic particles,
 Phys Rev E 78: 011702/1-5, 2008
24. Krekhov A; Pesch W; Éber N; Tóth-Katona T; Buka Á
Nonstandard electroconvection and flexoelectricity in nematic liquid crystals.
 Phys Rev E 77: 021705/1-11, 2008
25. May M; Schöpf W; Rehberg I; Krekhov A; Buka Á
Transition from longitudinal to transversal patterns in an anisotropic system.
 Phys Rev E 78: 046215/1-9, 2008
26. Nair GG; Bailey C; Taushanoff S; Fodor-Csorba K; Vajda A; Varga Z; Bota A; Jákli A
Electrically tunable color of mixtures of bent-core and rod-shaped molecules.

Adv Mater 20: 3138-3142, 2008

27. Obadovic DZ; Vajda A; Jákli A; Kohout M; Stojanovic M; Éber N; Fodor-Csorba K; Galli G
Phase sequences of mixtures formed by bell-shaped and calamitic compounds.
J Res Phys 32: 69-74, 2008
28. Tomašovičová N; Koneracká M; Kopčanský P; Timko M; Závišová V; Vajda A; Fodor-Csorba K; Éber N; Tóth-Katona T; Jadzyn J
The Anchoring Energy of Liquid Crystal Molecules to Magnetic Particles in HAB-Based Ferronematics.
Acta Phys Pol A 113: 591-594, 2008
29. Tomašovičová N; Kopčanský P; Koneracká M; Tomčo L; Závišová V; Timko M; Éber N; Fodor-Csorba K; Tóth-Katona T; Vajda A; Jadzyn J
The structural transitions in 6CHBT-based ferronematic droplets.
J Phys Condens Matter 20: 204123/1-5, 2008
30. Tóth-Katona T; Éber N; Buka Á; Krekhov A
Flexoelectricity and competition of time scales in electroconvection.
Phys Rev E 78: 036306/1-12, 2008
31. S. Tanaka; H. Takezoe; N. Éber; K. Fodor-Csorba; A. Vajda and Á. Buka
Electroconvection in nematic mixtures of bent-core and calamitic molecules.
Phys Rev E 80: 021702/1-8, 2009
32. T. Tóth-Katona; N. Éber; Á. Buka
Flexoelectricity in electroconvection.
Mol Cryst Liq Cryst 511: 11-24, 2009
33. Z. Mitróová; N. Tomašovičová; M. Koneracká; V. Závišová; M. Timko; J. Kovač; P. Kopčanský; L. Tomčo; N. Éber; K. Fodor-Csorba; T. Tóth Katona; A. Vajda; J. Jadzyn; E. Beaugnon; X. Chaud
The structural transitions in a nematics liquid crystal doped with magnetically labeled carbon nanotubes.
Magnetohydrodynamics 45: 353-360, 2009
34. D. Ž. Obadović; M. Stojanović; S. Jovanović-Šanta; J. Nikolov; D. Lazar; A. Vajda; N. Éber
The possibility of phase transitions temperature shift in binary cholesteric liquid crystalline mixtures with some chiral nonmesogenic additives.
Review of Research, Faculty of Science, Novi Sad, Physics Series 33: 38-45, 2009
35. K. Van Le; F. Araoka; K. Fodor-Csorba; K. Ishikawa and H. Takezoe
Flexoelectric effect in a bent-core mesogen.
Liq Cryst 36: 1119-1124, 2009
36. Toth-Katona T; Fodor-Csorba K; Buka A
Nem légnemű, nem folyadék, nem szilárd I.
Természet Világa 140(8): 358-360, 2009

37. Toth-Katona T; Fodor-Csorba K; Buka A
Nem légnemű, nem folyadék, nem szilárd II.
 Természet Világa 140(9): 404-407, 2009
38. M. Kohout; M. Chambers; A. Vajda; G. Galli; A. Domján; J. Svoboda; A. Jákli; K. Fodor-Csorba
Properties of non-symmetric bent-core liquid crystals with variable flexible chain length.
 Liq Cryst 37: 537-545, 2010
39. P. Kumar; J. Heuer; T. Tóth-Katona; N. Éber; Á. Buka
Convection-roll instability in spite of a large stabilizing torque.
 Phys Rev E 81: 020702(R)/1-4, 2010
40. P. Salamon; N. Éber; Á. Buka; J.T. Gleeson; S. Sprunt; A. Jákli
Dielectric properties of mixtures of a bent-core and a calamitic liquid crystal.
 Phys Rev E 81: 031711/1-11, 2010
41. N. Éber; J. Heuer; R. Stannarius; G. Tátrai; Á. Buka
Director distortions and singularities in inhomogeneous fields.
 Phys Rev E 81: 051702/1-11, 2010
42. D. Ž. Obadović; A. Vajda; A. Jákli; A. Menyhárd; M. Kohout; J. Svoboda; M. Stojanović; N. Éber; G. Galli; K. Fodor-Csorba
Mesophase behaviour of binary mixtures of bell-shaped and calamitic compounds.
 Liq Cryst 37: 527-536, 2010
43. P. Kopčanský; N. Tomašovičová; M. Koneracká; M. Timko; V. Závišová; N. Éber; K. Fodor-Csorba; T. Tóth-Katona; A. Vajda; J. Jazyn; E. Beaunond; X. Chaud
The structural instabilities in ferronematic based on liquid crystal with negative diamagnetic susceptibility anisotropy.
 J Magn Magn Mater 322: 3696-3700, 2010
44. A. Jákli
Electro-mechanical effects in liquid crystals.
 Liquid Crystals 37(6): 825-837, 2010
45. Z. Li; P. Salamon; A. Jákli; K. Wang; C. Qin; Q. Yang; C. Liu; J. Wen
Synthesis and mesomorphic properties of resorcylic di[4-(4-alkoxy-2,3-difluorophenyl)ethynyl] benzoate liquid crystals.
 Liquid Crystals 37 (4): 427–433, (2010)